

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2003 年 7 月 10 日 (10.07.2003)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 03/055841 A1

(51) 国際特許分類: C07C 69/653, 35/52

(21) 国際出願番号: PCT/JP02/13378

(22) 国際出願日: 2002 年 12 月 20 日 (20.12.2002)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願 2001-390972

2001 年 12 月 25 日 (25.12.2001) JP
特願 2002-220729 2002 年 7 月 30 日 (30.07.2002) JP
特願 2002-324257 2002 年 11 月 7 日 (07.11.2002) JP

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 出光石油
化学株式会社 (IDEMITSU PETROCHEMICAL CO.,
LTD.) [JP/JP]; 〒130-0015 東京都墨田区横網一丁目
6 番 1 号 Tokyo (JP).

(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 田中 慎
司 (TANAKA, Shinji) [JP/JP]; 〒745-0843 山口県
徳山市新宮町 1 番 1 号 Yamaguchi (JP). 吉留 俊英

(YOSHITOME, Toshihide) [JP/JP]; 〒745-0843 山口県徳山市新宮町 1 番 1 号 Yamaguchi (JP). 小土井 浩一 (KODOL, Kouichi) [JP/JP]; 〒745-0843 山口県徳山市新宮町 1 番 1 号 Yamaguchi (JP). 大野英俊 (ONO, Hidetoshi) [JP/JP]; 〒745-0843 山口県徳山市新宮町 1 番 1 号 Yamaguchi (JP). 畠山 直良 (HATAKEYAMA, Naoyoshi) [JP/JP]; 〒745-0843 山口県徳山市新宮町 1 番 1 号 Yamaguchi (JP).

(74) 代理人: 大谷 保, 外 (OHTANI, Tamotsu et al.); 〒105-0001 東京都港区虎ノ門 3 丁目 2 番 2 号 ブリヂストン虎ノ門ビル 6 階 Tokyo (JP).

(81) 指定国 (国内): KR, US.

(84) 指定国 (広域): ヨーロッパ特許 (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, SI, SK, TR).

添付公開書類:
— 国際調査報告書

2 文字コード及び他の略語については、定期発行される各 PCT ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: PERFLUOROADAMANTYL ACRYLATE COMPOUND AND INTERMEDIATE THEREFOR

(54) 発明の名称: パーフルオロアダマンチルアクリル酸エステル類及びその中間体

(57) Abstract: A perfluoroadamantyl acrylate compound which is highly useful as a material for functional resins, etc.; and an intermediate therefor. The perfluoroadamantyl acrylate compound comprises perfluoroadamantane having a $\text{CH}_2=\text{C}(\text{R})\text{COO}-$ group (wherein R represents hydrogen, methyl, or trifluoromethyl) at the 1-position, at each of the 1- and 3-positions, at each of the 1-, 3-, and 5-positions, at each of the 1-, 3-, 5-, and 7-positions, or at the 2-position.

(57) 要約:

機能性樹脂などの原料として有用性の高いパーフルオロアダマンチルアクリル酸エステル類及びその中間体を提供する。

パーフルオロアダマンタンにおける 1-位、1, 3-位または 1, 3, 5-位、1, 3, 5, 7-位、あるいは 2-位に、 $\text{CH}_2=\text{C}(\text{R})\text{COO}-$ 基 [R は水素原子、メチル基またはトリフルオロメチル基を示す] を有するパーフルオロアダマンチルアクリル酸エステル類及びその中間体。

WO 03/055841 A1

明 細 書

パーフルオロアダマンチルアクリル酸エステル類及びその中間体

5 技術分野

本発明は、新規なパーフルオロアダマンチルアクリル酸エステル類及びその中間体に関し、さらに詳しくは、機能性樹脂などの原料として有用性の高いパーフルオロアダマンチルアクリル酸エステル類及びその中間体に関する。

10 背景技術

アダマンタン骨格を有するアクリル酸エステル類やメタクリル酸エステル類は、それらを重合することにより、耐熱性に優れ、かつ耐衝撃性や表面硬度などの機械的強度や光学的特性に優れた重合体を得られることが知られている。例えば、特開昭63-307844号公報においては、アダマンタン骨格の5, 7位にハロゲン原子や水酸基を有するジアクリレートやジメタクリレートおよびそれらの重合体が提案されている。そして、このような構造単位を有するアクリル系樹脂やメタクリル系樹脂は、無色透明で表面硬度が高く、しかも光屈折率が大きいことから、レンズやプリズム、感光材料、光ファイバー、光ディスクなどの光学機器部材の素材として有用性が高く、また、一般に用いられているアクリル系樹脂やメタクリル系樹脂に較べて融点や表面硬度が格段に高いことから、アクリル系樹脂やメタクリル系樹脂成形体の耐熱被覆形成材料としても有用性の高いものである。しかしながら、このアクリル系樹脂は、低波長領域では透明性が充分でないという難点がある。

このように、ある種の化学構造を持つアダマンタン骨格を有するアクリル酸エステル類やメタクリル酸エステル類は、機能性樹脂の原料として有用性の高いものであるが、さらに光学的性質や耐熱性などの機能性を高めたアクリル系樹脂やメタクリル系樹脂を得ることのできる多様な化学構造を有するアクリル酸エステル類やメタクリル酸エステル類の開発が要望されている。

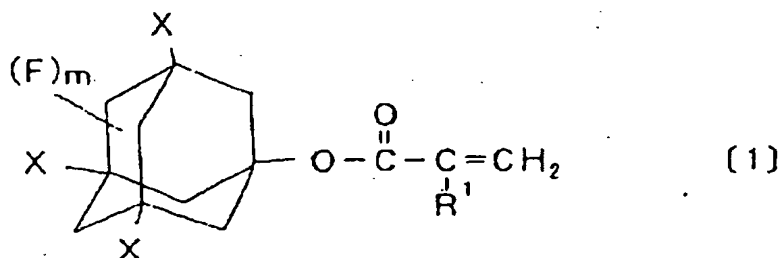
発明の開示

本発明は、機能性樹脂などの原料として有用性の高いパーフルオロアダマンチルアクリル酸エステル類及びその中間体を提供することを目的とするものである。

- 5 本発明者らは、上記課題を解決するため種々検討を重ねた結果、特定の化学構造を有するパーフルオロアダマンチルアクリル酸エステル類によれば、前記目的を達成することができることを見出し、これら知見に基づいて本発明を完成するに至った。

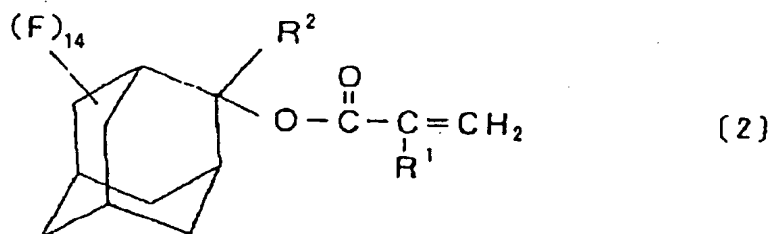
すなわち、本発明の要旨は、下記のとおりである。

- 10 (1) 下記一般式〔1〕



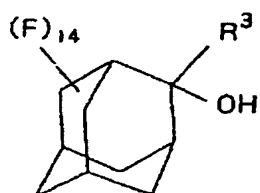
- 〔式〔1〕中、 R^1 は水素原子、メチル基またはトリフルオロメチル基を示し、 X はフッ素原子、ヒドロキシル基または $\text{CH}_2=\text{C}(\text{R})\text{COO}-$ 基（ただし、 R は水素原子、メチル基またはトリフルオロメチル基を示す）を示す。また、 m は12～15の整数を示す。〕で表されるパーフルオロアダマンチルアクリル酸エステル類。
- 15

- (2) 下記一般式〔2〕



- 〔式〔2〕中、 R^1 は水素原子、メチル基またはトリフルオロメチル基を示し、 R^2 は水素原子、メチル基、エチル基または炭素数1～4のパーフルオロアルキル基を示す。〕で表されるパーフルオロアダマンチルアクリル酸エステル類。
- 20

- (3) 下記一般式〔3〕



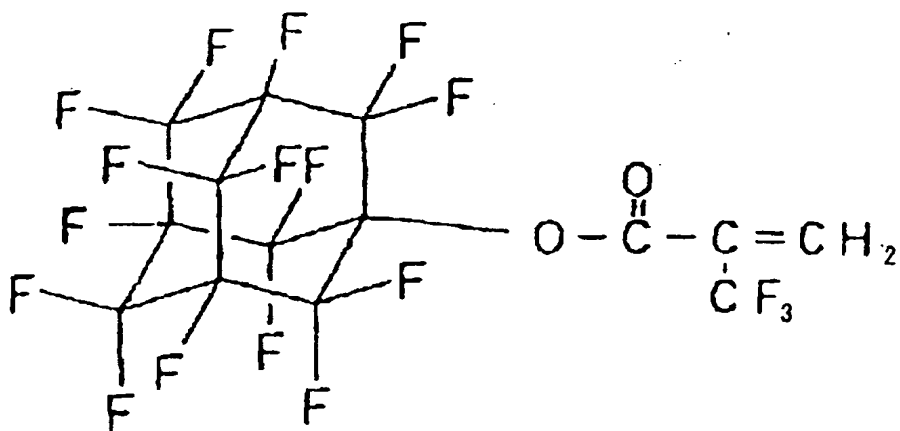
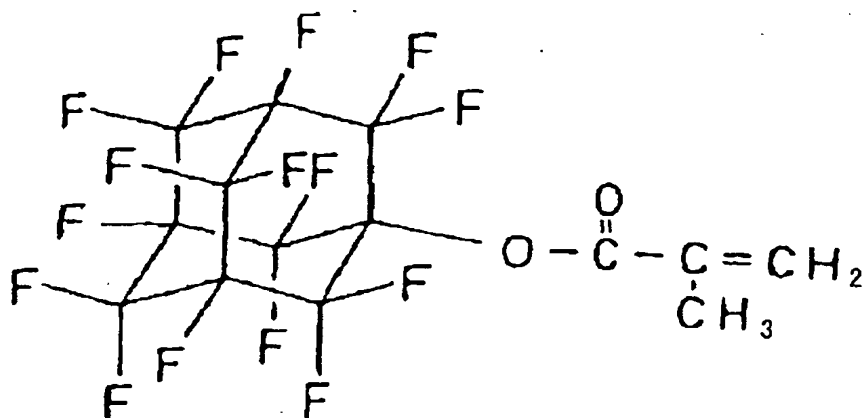
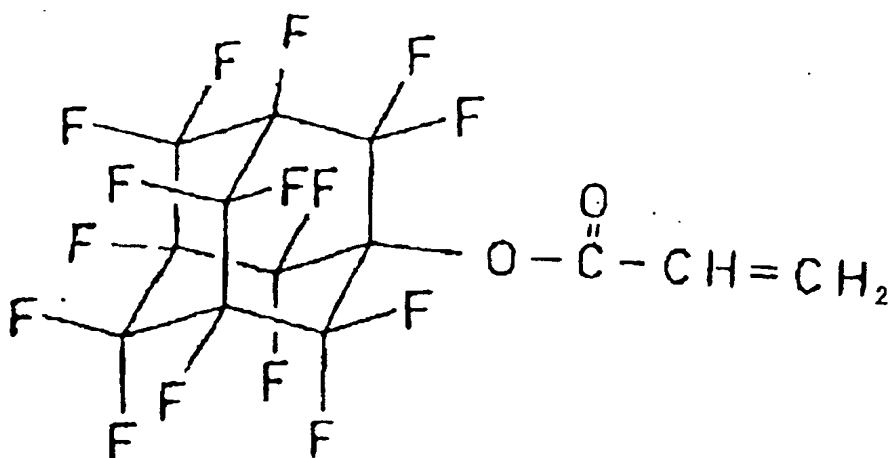
[3]

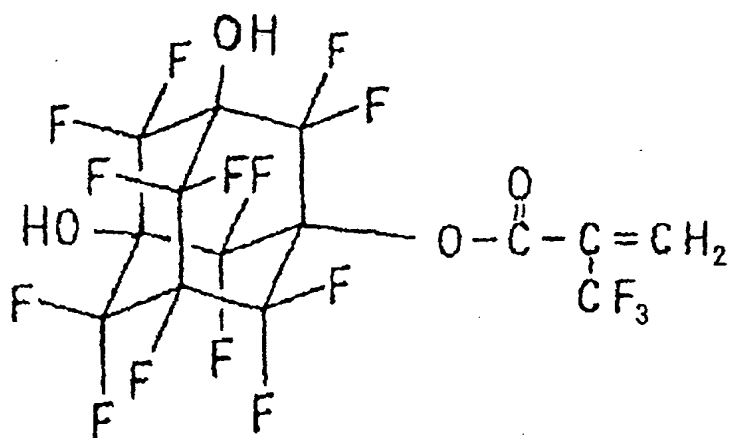
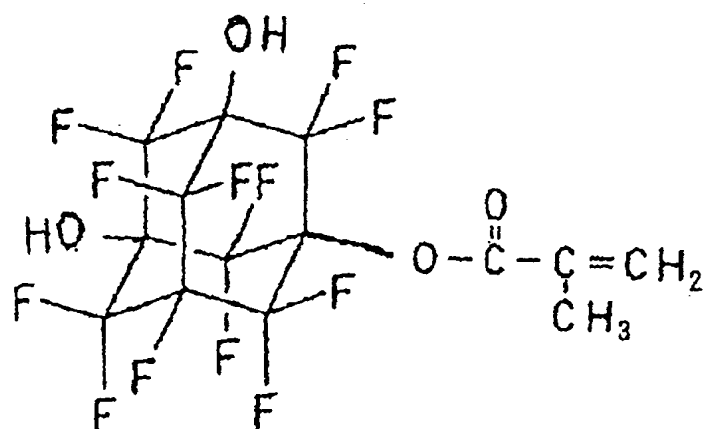
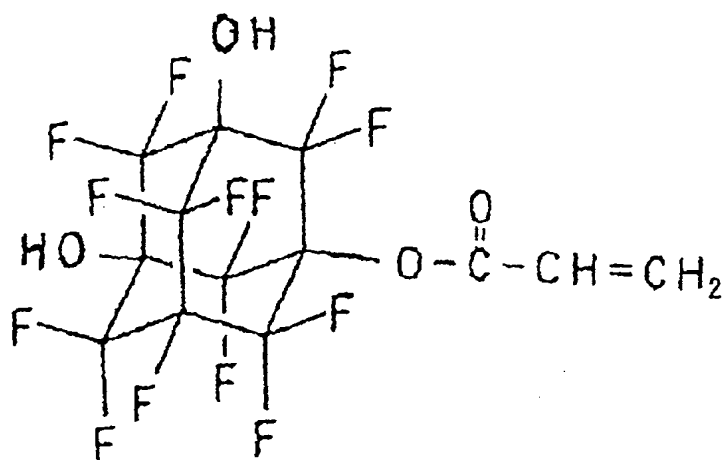
〔式〔3〕中、 R^3 はメチル基、エチル基または炭素数1～4のパーフルオロアルキル基を示す。〕で表されるパーフルオロアダマンタノール類。

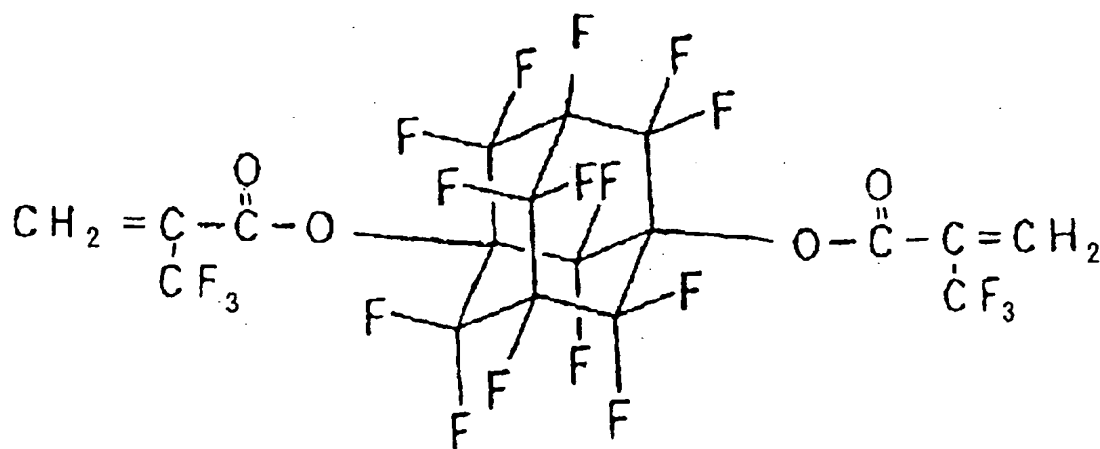
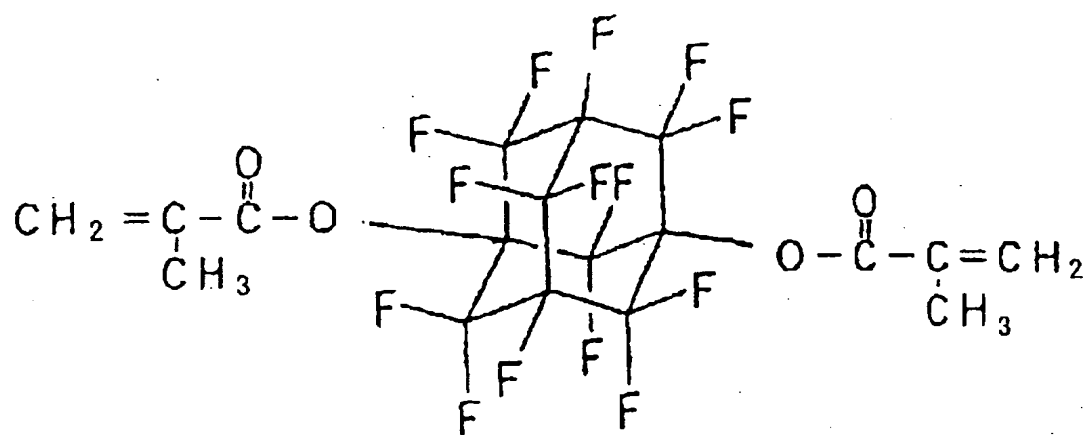
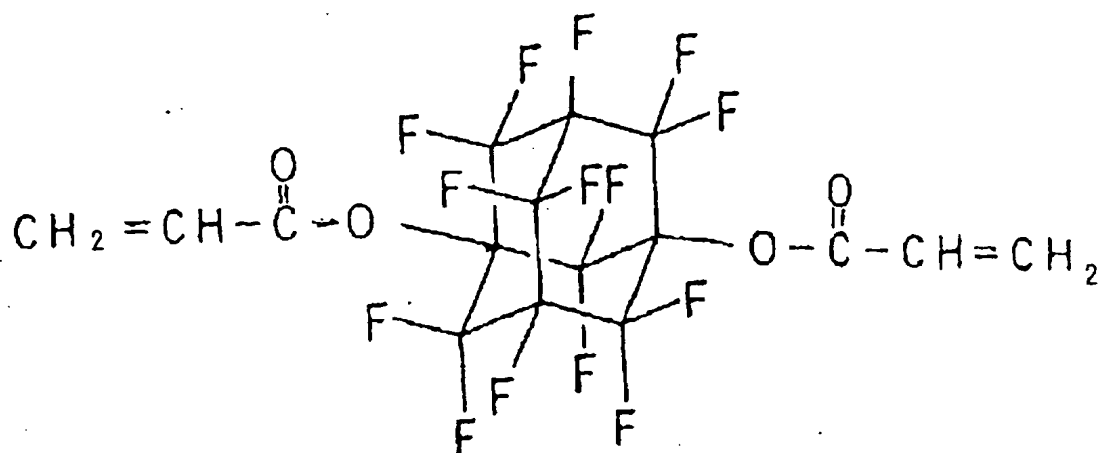
5 発明を実施するための最良の形態

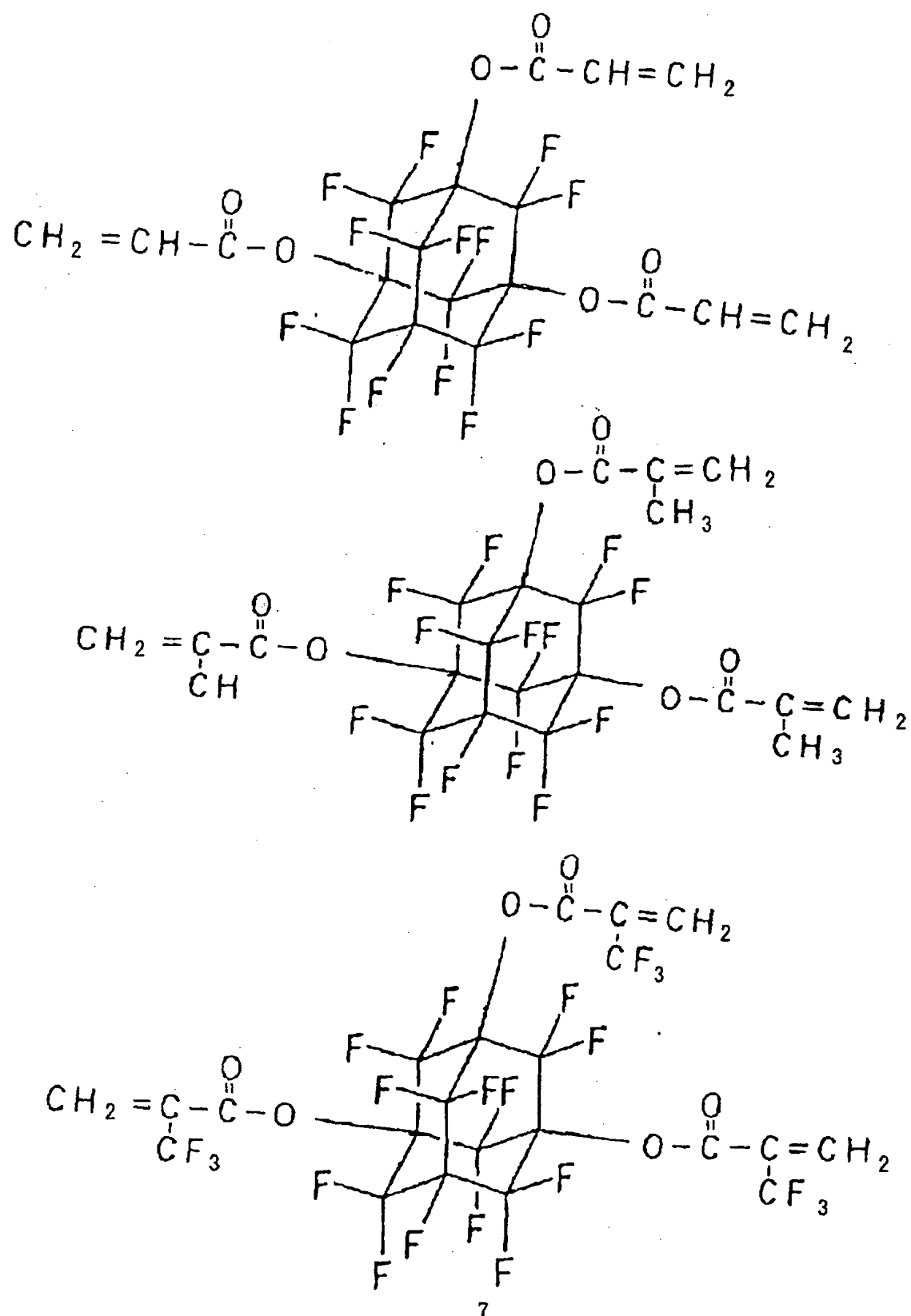
本発明のパーフルオロアダマンチルアクリル酸エステル類は、前記一般式〔1〕または前記一般式〔2〕で表されるものである。また、本発明のパーフルオロアダマンタノール類は、前記一般式〔2〕で表されるパーフルオロアダマンチルアクリル酸エステル類の中間体（原料）であり、前記一般式〔3〕で表されるものである。ここで、一般式〔2〕及び〔3〕において、 R^2 、 R^3 が表わす炭素数1～4のパーフルオロアルキル基としては、トリフルオロメチル基、ペンタフルオロエチル基、ヘプタフルオロプロピル基、ノナフルオロブチル基が挙げられる。

そして、この一般式〔1〕で表されるパーフルオロアダマンチルアクリル酸エステル類としては、例えば、下記のものが挙げられる。

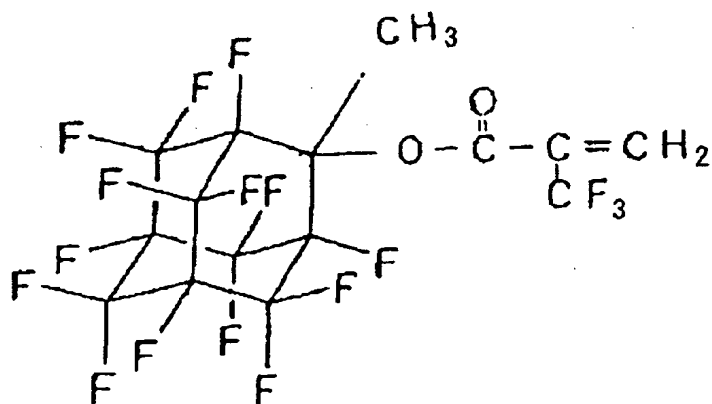
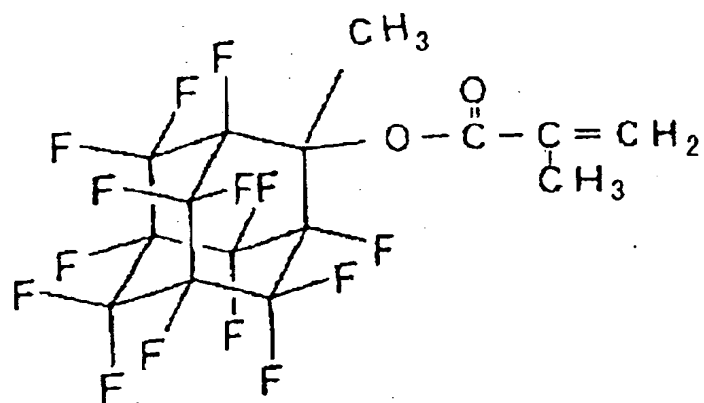
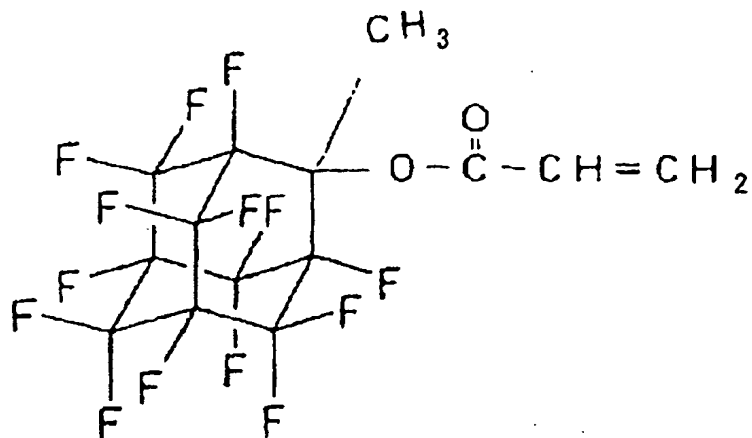


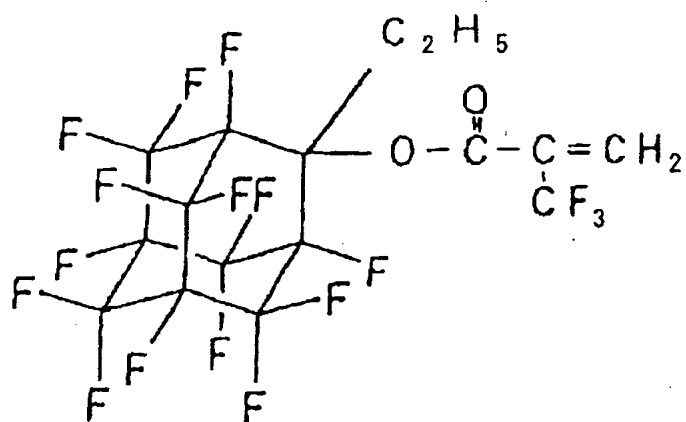
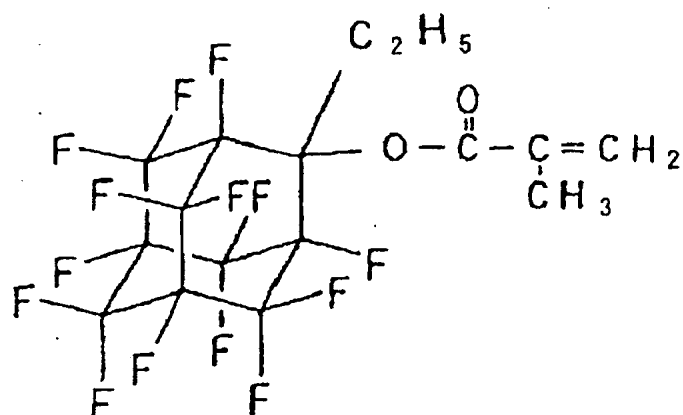
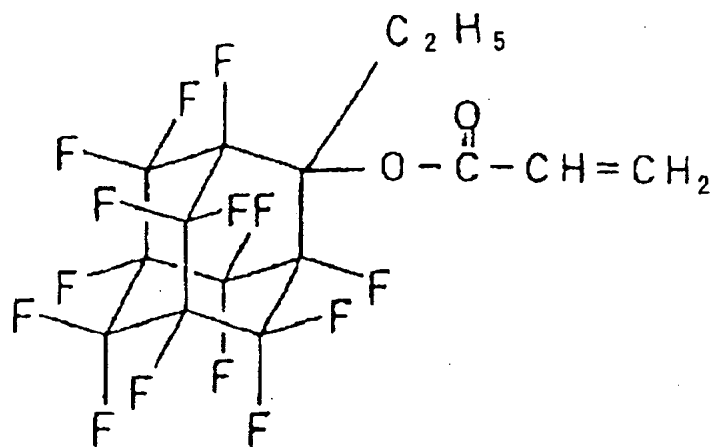






また、前記一般式〔2〕で表されるパーフルオロアダマンチルアクリル酸エステル類としては、例えば、下記のもの挙げられる。





さらに、前記一般式〔3〕で表されるパーフルオロアダマンタノール類としては、例えば、2-メチル-2-パーフルオロアダマンタノール、2-エチル-2-パーフルオロアダマンタノール、2-トリフルオロメチル-2-パーフルオロアダマンタノール、2-ペンタフルオロエチル-2-パーフルオロアダマンタノール、2-ヘプタフルオロプロピル-2-パーフルオロアダマンタノール、2-ノナフルオロブチル-2-パーフルオロアダマンタノールが挙げられる。

つぎに、本発明における一般式〔1〕で表されるパーフルオロアダマンチルアクリル酸エステル類を製造する方法については、パーフルオロアダマンタノール類とアクリル酸類を溶媒の還流下に共沸脱水する方法によることができる。ここで用いる原料のパーフルオロアダマンタノール類としては、パーフルオロ-1-アダマンタノール、パーフルオロ-1, 3-アダマンタンジオール、パーフルオロ-1, 3, 5-アダマンタントリオール、パーフルオロ-1, 3, 5, 7-アダマンタンテトラオールが挙げられる。また、アクリル酸類としては、アクリル酸、メタクリル酸、 α -トリフルオロメチルアクリル酸が挙げられる。そして、反応溶媒としては、トルエンやキシレンなどが好適に用いられる。

さらに、この場合の反応条件については、一般的な共沸脱水反応と同様であり、反応温度は-78~200℃とすることができるが、その反応圧力での溶媒の沸点とするのがより好ましく、反応圧力は0.1~10MPa、反応時間は1~24時間、好ましくは3~6時間である。そして、反応溶媒に溶解させる原料の濃度は、飽和溶解度以内であればよいが、好ましくは0.5~1.0モル/リットルである。

そして、本発明における一般式〔2〕で表されるパーフルオロアダマンチルアクリル酸エステル類を製造する方法においては、原料のパーフルオロアダマンタノール類として、2-H-2-パーフルオロアダマンタノール、2-メチル-2-パーフルオロアダマンタノール、2-エチル-2-パーフルオロアダマンタノール、2-トリフルオロメチル-2-パーフルオロアダマンタノール、2-ペンタフルオロエチル-2-パーフルオロアダマンタノールなどのパーフ

ルオロアダマンタノール類を使用すればよく、反応条件については、上記と同様にすればよい。

- また、これらパーフルオロアダマンタノール類とアクリル酸類との反応を、脱水剤を用いて脱水エステル化する方法で製造してもよい。この方法による場合、脱水剤としては、一般的な脱水エステル化反応で用いるモレキュラーシーブや無水硫酸ナトリウム、無水硫酸マグネシウム、無水リン酸などの酸性脱水剤が好適に用いられる。そして、反応溶媒としては、ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン、ジオキサンなどのエーテル系溶媒や、ヘキサン、ヘプタン、オクタンなどの脂肪族炭化水素系溶媒、ベンゼン、トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素系溶媒が用いられる。さらに、この場合の反応条件については、反応温度は $-78 \sim 200^{\circ}\text{C}$ とすることができるが、室温ないし反応圧力での溶媒沸点の範囲とするのが好ましく、反応圧力は $0.1 \sim 10 \text{ MPa}$ 、好ましくは大気圧であり、反応時間は $1 \sim 24$ 時間、好ましくは $3 \sim 6$ 時間である。そして、反応溶媒に溶解させる原料の濃度は、飽和溶解度以内であればよいが、
- 5
10
15

- さらに、これらパーフルオロアダマンチルアクリル酸エステル類は、塩基の存在下に、パーフルオロアダマンタノール類とアクリル酸クロライド類とのエステル化反応によって製造することができる。ここで用いる塩基としては、トリメチルアミンやトリエチルアミン、ピリジン、N, N-ジメチルアニリンなどが挙げられる。また、反応溶媒は、必ずしも必要ではないが、ジクロロメタンやクロロホルム、四塩化炭素、1, 2-ジクロロエタンなどのハロゲン化炭化水素や、ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン、ジオキサンなどのエーテル系溶媒、ヘキサン、ヘプタン、オクタンなどの脂肪族炭化水素系溶媒、ベンゼン、トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素系溶媒を用いることができる。そして、この場合の反応条件については、反応温度は $-78 \sim 100^{\circ}\text{C}$ とすることができるが、 $-78^{\circ}\text{C} \sim$ 室温の範囲とするのが好ましく、反応圧力は $0.1 \sim 10 \text{ MPa}$ 、反応時間は $1 \sim 24$ 時間、好ましくは $1 \sim 3$ 時間である。さらに、反応溶媒を用いる場合には、原料の濃度は、飽和溶解度以内であればよいが、好ましくは $0.5 \sim 1.0$ モル/リットルである。
- 20
25

また、これらパーフルオロアダマンチルアクリル酸エステル類は、パーフルオロアダマンチルアルコキシドと、アクリル酸クロライド類とのエステル化反応によって製造することができる。この場合の反応溶媒としては、ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン、ジオキサンなどのエーテル系溶媒、ヘキサン、
5 ヘプタン、オクタンなどの脂肪族炭化水素系溶媒、ベンゼン、トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素系溶媒を用いることができる。そして、この場合の反応条件については、反応温度は $-78 \sim 100^{\circ}\text{C}$ とすることができるが、 $-78^{\circ}\text{C} \sim$ 室温の範囲とするのが好ましく、反応圧力は $0.1 \sim 10 \text{ MPa}$ 、反応時間は $1 \sim 24$ 時間、好ましくは $1 \sim 3$ 時間である。さらに、反応溶媒に溶
10 解させる原料の濃度は、飽和溶解度以内であればよいが、好ましくは $0.5 \sim 1.0$ モル/リットルである。

そして、この反応に用いるパーフルオロアダマンチルアルコキシドは、上記のパーフルオロアダマンタノール類をアルコキシ化剤と反応させることによって得ることができる。このアルコキシ化剤としては、リチウム金属、ナトリウム金属、
15 カリウム金属、*n*-ブチルリチウム、*sec*-ブチルリチウム、*tert*-ブチルリチウム、水酸化ナトリウム、水素化ナトリウム、水素化ホウ素ナトリウム、水素化リチウムアルミニウムなどが用いられる。また、この場合、反応溶媒としては、ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン、ジオキサンなどのエーテル系溶媒、ヘキサン、ヘプタン、オクタンなどの脂肪族炭化水素系溶媒、ベンゼン、トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素系溶媒が用いられる。
20

さらに、この反応に用いるアクリル酸クロライド類は、上記のアクリル酸類に塩素化剤を反応させることによって得ることができる。この塩素化剤としては、塩化チオニル、五塩化リン、三塩化リン、安息香酸クロライド、フタル酸クロライドなどが好適に用いられる。そして、この反応においては、溶媒は必ずしも必要ではないが、ジクロロメタンやクロロホルム、四塩化炭素、 $1,2$ -ジクロロエタンなどのハロゲン化炭化水素や、ヘキサン、ヘプタン、オクタンなどの脂肪族炭化水素系溶媒、ベンゼン、トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素系溶媒を用いることができる。さらに、必要に応じて、*N,N*-ジメチルホルムアミドやヘキサメチルフォスフォリクトリアミド、ピリジンなどの触媒や、ベンジルトリエチルアンモニウムクロライドなどの反応促進剤を用
25
30

いてもよい。この場合の反応条件は、反応温度は $0 \sim 200^{\circ}\text{C}$ 、好ましくは室温 $\sim 100^{\circ}\text{C}$ の範囲であり、反応圧力は $0.1 \sim 10\text{MPa}$ 、反応時間は $1 \sim 24$ 時間、好ましくは $1 \sim 6$ 時間である。さらに、反応溶媒に溶解させる原料の濃度は、飽和溶解度以内であればよいが、好ましくは $0.5 \sim 1.0$ モル/リットルである。

最後に、前記一般式〔3〕で表されるパーフルオロアダマンタノール類の製造方法について述べる。なお、原料はいずれもパーフルオロ-2-アダマンタノンである。

(1) R^3 がメチル基、エチル基の場合

10 ①グリニャー試薬によるカルボニル基への付加反応

溶媒中で原料とグリニャー試薬を反応させ、生成物を酸で加水分解して得られる。溶媒として、ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン、ジオキサン等のエーテル系、ヘキサン、ヘプタン、オクタン等の炭化水素系、ベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族系のものが使用される。グリニャー試薬として、アルキルマグネシウムクロライド (RMgCl)、アルキルマグネシウムブロマイド (RMgBr)、アルキルマグネシウムアイオダイド (RMgI) が使用される。前半の反応条件については、常圧下、通常 $-78 \sim 200^{\circ}\text{C}$ (好ましくは $0^{\circ}\text{C} \sim$ 室温) で、反応時間は、通常 $1 \sim 24$ 時間である。反応溶媒に溶解させる原料の濃度は、飽和溶解度以内であればよいが、好ましくは $0.5 \sim 1.0$ モル/リットルである。

②リチウム試薬によるカルボニル基への付加反応

溶媒中で原料とリチウム試薬を反応させ、生成物を酸で加水分解して得られる。溶媒として、ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン、ジオキサン等のエーテル系、ヘキサン、ヘプタン、オクタン等の炭化水素系、ベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族系のものが使用される。リチウム試薬として、アルキルリチウム (RLi)、ジアルキルメチルマグネシウムキュープレート [R_2LiCu] が使用される。前半の反応条件については、常圧下、通常 $-78 \sim 200^{\circ}\text{C}$ (好ましくは $0^{\circ}\text{C} \sim$ 室温) で、反応時間は、通常 $1 \sim 24$ 時間である。反応溶媒に溶解させる原料の濃度は、飽和溶解度以内であればよいが、好ましくは $0.5 \sim 1.0$ モル/リットルである。

(2) R^3 が R^f (パーフルオロアルキル基: $CF_3 \sim C_4F_9$) の場合

①トリメチルシラニルパーフルオロアルカン [$R^f Si(CH_3)_3$] によるカルボニル基への付加反応

溶媒中で、触媒の存在下、原料とトリメチルシラニルパーフルオロアルカン

5 [$R^f Si(CH_3)_3$] を反応させ、生成物を酸で加水分解して得られる。

溶媒として、ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン、ジオキサン等のエーテル系、ヘキサン、ヘプタン、オクタン等の炭化水素系、ベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族系のものが使用される。触媒として、テトラブチルアンモニウムフルオリド [$(C_4H_9)_4NF$] が使用される。前半の反応条件については、常圧下、通常 $-78 \sim 200^\circ C$ (好ましくは $0^\circ C \sim$ 室温) で、反応時間

10 は、通常1～24時間である。反応溶媒に溶解させる原料の濃度は、飽和溶解度以内であればよいが、好ましくは0.5～1.0モル/リットルである。

②パーフルオロアルキルアイオダイド ($R^f I$) によるカルボニル基への付加反応 溶媒中で、触媒の存在下、原料とパーフルオロアルキルアイオダイド

15 ($R^f I$) を反応させ、生成物を酸で加水分解して得られる。溶媒として、ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン、ジオキサン等のエーテル系、ヘキサン、ヘプタン、オクタン等の炭化水素系、N, N-ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシドなどが使用される。触媒として、亜鉛 (Zn) /ジシクロペンタジエニルチタンジクロリド (Cp_2TiCl_2) (共存系) が使用される。

20 前半の反応条件については、常圧下、通常 $-78 \sim 200^\circ C$ (好ましくは $0 \sim 100^\circ C$) で、反応時間は、通常1～24時間である。反応溶媒に溶解させる原料の濃度は、飽和溶解度以内であればよいが、好ましくは0.5～1.0モル/リットルである。なお、この反応においては、超音波洗浄器による超音波活性化を併用するのが好ましい。

25 このようにして得られるパーフルオロアダマンチルアクリル酸エステル類は、熱安定性や化学的安定性、潤滑性、電気絶縁性などの特性に優れ、光学的性質や耐熱性の要求される機能性樹脂の原料や、耐熱性向上剤などの樹脂添加剤、酸性増加剤や脂溶性増加剤などの添加剤、塗料や印刷インキなどのコーティング剤、潤滑油、作動油、熱媒体、接着剤、光ファイバーの被覆剤、医薬・農薬

30 中間体などの幅広い分野で有用性の高いものである。

実施例

つぎに、実施例により本発明をさらに具体的に説明するが、本発明はこれらの例によってなんら限定されるものではない。

5 〔実施例 1〕

内容積 50 ミリリットルのフラスコに、パーフルオロー 1-アダマンタノール 2.1 g (5.0 ミリモル) を入れ、ついで溶媒のテトラヒドロフラン 10 ミリリットルを加え、さらに塩基としてトリエチルアミン 0.84 ミリリットル (6.0 ミリモル) を加えて攪拌した。

10 つぎに、このフラスコを氷浴につけ、このフラスコ内にアクリル酸クロライド 0.4 ミリリットル (5.0 ミリモル) をゆっくりと滴下した。このアクリル酸クロライドを滴下すると直に塩が生成して、反応液が白濁した。そして、アクリル酸クロライドを滴下した後、15 分経過した後にはフラスコを氷浴から外して、室温において攪拌下に 3 時間反応させた。

15 反応終了後、得られた反応液はフィルターを取り付けたキャヌラーでろ過し、フラスコ内をテトラヒドロフラン 5 ミリリットルで 2 回洗い込んだ。そして、この反応液から溶媒を留去した後、ガラスチューブオープンで精製することにより、目的とするパーフルオロー 1-アダマンチルアクリレートを得た。収量は 1.4 g (2.9 ミリモル) であり、収率は 59% であった。

20 ここで得られたパーフルオロー 1-アダマンチルアクリレートについては、核磁気共鳴分光法 (NMR 法) による分析の結果、 ^1H -NMR [270 MHz] において、6.16 (dd, $J_{\text{vic-trans}} = 10.4 \text{ Hz}$, $J_{\text{gem}} = 1.5 \text{ Hz}$, 1H)、6.25 (dd, $J_{\text{vic-trans}} = 10.4 \text{ Hz}$, $J_{\text{vic-cis}} = 16.3 \text{ Hz}$, 1H)、6.64 (dd, $J_{\text{vic-cis}} = 16.3 \text{ Hz}$, $J_{\text{gem}} = 1.5 \text{ Hz}$, 1H) に吸収が認められ、また、 ^{13}C -NMR [68 MHz] において、123.4、136.12、157.47 に吸収が認められた。また、 ^{19}F -NMR [254 MHz] においては、-221.55 (s, 3F)、-121.17 (s, 6F)、-114.61 (s, 6F) に吸収が認められた。また、ガスクロマトグラフィー質量分析の結果は、476 (M^+ , 2.4%)、456 (1.8%)、55 (100%) であった。

30

〔実施例 2〕

実施例 1 において原料に用いたアクリル酸クロライドに代えて、メタクリル酸クロライド 0.49 ミリリットル (5.0 ミリモル) を用いた他は、実施例 1 と同様にして反応を行った。

- 5 この結果、目的とするパーフルオロー 1-アダマンチルメタクリレートを得た。収量は 1.6 g (3.3 ミリモル) であり、収率は 65% であった。

ここで得られたパーフルオロー 1-アダマンチルメタクリレートについては、核磁気共鳴分光法 (NMR 法) による分析の結果、¹H-NMR [270 MHz] において、3.03 (s, 3H)、5.88 (s, 1H)、6.33 (s, 1H) に吸収が認められ、また、¹³C-NMR [68 MHz] において、18.34、130.46、158.79 に吸収が認められた。また、¹⁹F-NMR [254 MHz] においては、-221.65 (s, 3F)、-121.18 (s, 6F)、-114.55 (s, 6F) に吸収が認められた。

また、ガスクロマトグラフィー質量分析の結果は、490 (M⁺, 20%)、471 (19%)、69 (100%) であった。

〔実施例 3〕

(1) α-(トリフルオロメチル) アクリル酸クロライドの製造

内容積 200 ミリリットルのフラスコに、α-(トリフルオロメチル) アクリル酸 42.0 g (300 ミリモル) を入れ、室温において、フタル酸ジクロライド 70.0 ミリリットル (450 ミリモル) をゆっくりと加えて、攪拌した。引き続いて、135℃のオイルバス中で加熱しながら、2 時間反応させることにより、オレンジ色の反応液を得た。

ついで、この反応液を常圧蒸留することにより、無色透明な液状生成物 41.2 g (収率 86.6%) を得た。この生成物について核磁気共鳴分光法 (NMR 法) による分析を行った結果、¹H-NMR [270 MHz] においては 6.91 (s, 1H)、7.11 (s, 1H) に吸収が認められ、また、¹³C-NMR [68 MHz] においては、120.91 (quar, J_{C-F} = 273.9 Hz)、135.25 (quar, J_{C-CF₃} = 31.8 Hz)、139.28、161.92 に吸収が認められ、α-(トリフルオロメチル) アクリル酸クロライドであることが確認された。

(2) パーフルオロ-1-アダマンチル- α -(トリフルオロメチル) アクリレート
の製造

実施例1で原料に用いたアクリル酸クロライドに代えて、上記(1)で得られた α -(トリフルオロメチル)アクリル酸クロライド801mg (5.1ミリ
5 モル)を用いた他は、実施例1と同様にして反応を行った。

この結果、目的とするパーフルオロ-1-アダマンチル- α -(トリフルオロメチル)アクリレートを得た。収量は1.2g (2.2ミリモル)であり、収率は44%であった。

ここで得られたパーフルオロ-1-アダマンチル- α -(トリフルオロメチル)アクリレートについては、核磁気共鳴分光法(NMR法)による分析の結果、 $^1\text{H-NMR}$ [270MHz]において、7.92 (quar, $J=2.8\text{ Hz}$, 1H)、8.04 (quar, $J=2.8\text{ Hz}$, 1H)に吸収が認められ、また、 $^{13}\text{C-NMR}$ [68MHz]において、121.15 (quar, $J_{\text{C-F}}=268.5\text{ Hz}$)、131.85 (quar, $J_{\text{C-CCF}_3}=5.0\text{ Hz}$)、
15 132.74 (quar, $J_{\text{C-CCF}_3}=31.8\text{ Hz}$)、159.79に吸収が認められた。また、 $^{19}\text{F-NMR}$ [254MHz]においては、-221.51 (s, 3F)、-121.99 (s, 6F)、-114.44 (s, 6F)、-66.41 (s, 3F)に吸収が認められた。

また、ガスクロマトグラフィー質量分析の結果は、544 (M^+ , 5.4%)、523 (4.3%)、123 (100%)であった。

[実施例4]

(1) 2-メチル-2-パーフルオロアダマンタノールの製造

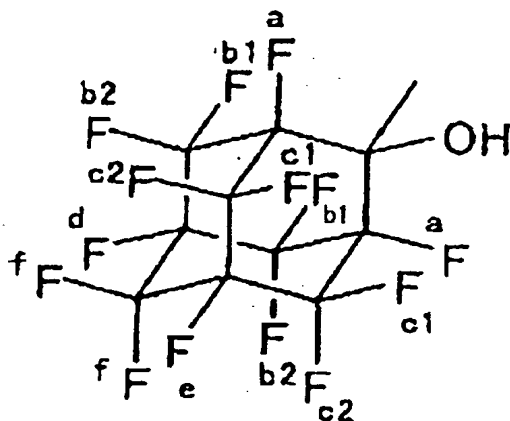
パーフルオロ-2-アダマンタノン24.1g (60ミリモル)を500ミリリットルのナス型フラスコに入れ、そこへ乾燥したジエチルエーテル180
25 ミリリットルを加え溶解させた後、フラスコを氷浴につけ、攪拌しながら3モル/リットルのメチルマグネシウムブロマイド溶液21ミリリットル(63ミリモル)を滴下した。30分後、ガスクロマトグラフィーによる分析を行い、原料ピークの消失が確認された。反応液を氷水に注いだ後、無機物が水相に溶解するよう希塩酸を加えた。分液漏斗で有機相を分離し、乾燥後、溶媒を留去
30 することで、粗生成物22.9gを得た。その粗生成物をカラムにより精製し、

メタノール-ヘキサンにより再結晶を行い、目的物を得た。収量は8.1 g (19.4ミリモル)であり、収率は32.3%であった。なお、ガスクロによる純度は84.1% [area]であった。

- ここで得られた2-メチル-2-パーフルオロアダマンタノールについては、
 5 核磁気共鳴分光法 (NMR法) による分析の結果、 ^1H -NMR [500 MHz] において、1.81 (s, 3H, CH_3) に吸収が認められ、また、 ^{13}C -NMR [126 MHz] において、19.68 (t, $J = 13.2 \text{ Hz}$, CH_3) に吸収が認められた。また、 ^{19}F -NMR [471 MHz] において
 10 は、-223.11 (s, 1F, d or e)、-222.71 (s, 1F, e or d)、-217.94 (s, 2F, a)、-123.62 (quar, $J = 240 \text{ Hz}$, 1F)、-121.11 (s, 2F, f)、-118.52 (d, $J = 271 \text{ Hz}$, 2F)、-117.46 (s, 1F)、-116.90 (s, 1F)、-116.34 (s, 1F)、-114.39 (d, $J = 271 \text{ Hz}$, 2F) に吸収が認められた。
 15 また、ガスクロマトグラフィー質量分析の結果は、418 (M^+ , 0.38%)、403 (6.0%)、131 (85.2%)、69 (100%) であった。

さらに、示差走査熱量測定 (DSC) による融点は、69.7~79.5°C であった。

- 20 以上の分光データによる構造解析の結果、下記の構造式を確認した。



(2) 2-メチル-2-パーフルオロアダマンチルメタクリレート の製造

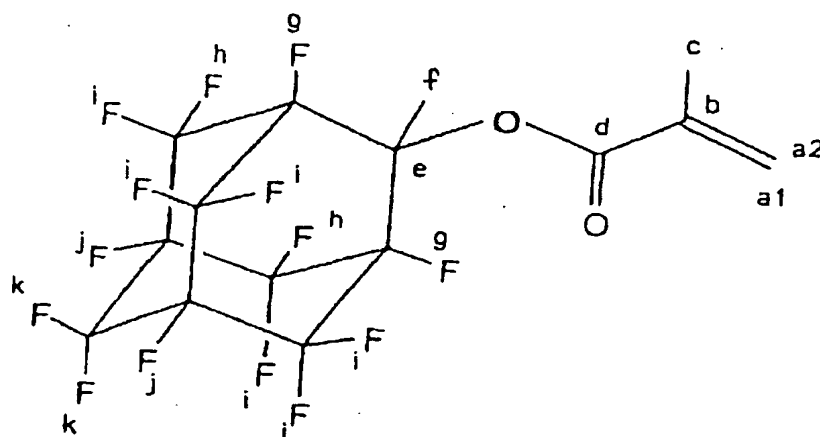
2-メチルー2-パーフルオロアダマンタノール0.836 g (2.0ミリモル) を50ミリリットルのナス型フラスコに入れ、そこへテトラヒドロフラン20ミリリットル加え溶解させ、フラスコを氷浴につけ、更にトリエチルアミン0.33ミリリットル (2.4ミリモル) とメタクリル酸クロライド0.22ミリリットル (2.0ミリモル) を加え攪拌を開始した。15分後氷浴を外し、室温で更に48時間反応させた。反応液は襞折ろ紙でろ過し、反応器をジエチルエーテル5ミリリットルで2回洗浄した。分液漏斗で塩を除き、有機相を回収した。カラムにより分離し、溶媒を留去した結果、目的の2-メチルーパーフルオロ-2-アダマンチルメタクリレートを得た。収量は0.17 g (0.35ミリモル) であり、収率は17.5%であった。なお、ガスクロによる純度は97.6% [area] であった。

ここで得られた2-メチルーパーフルオロ-2-アダマンチルメタクリレートについては、核磁気共鳴分光法 (NMR法、 CDCl_3) による分析の結果、 $^1\text{H-NMR}$ [500MHz] において、1.93 (s, 3H, f)、2.16 (s, 3H, c)、5.71 (s, 1H, a1)、6.12 (s, 1H, a2) に吸収が認められ、また、 $^{13}\text{C-NMR}$ [126MHz] において、15.04 (f)、18.31 (c)、128.54 (a)、130.50 (b)、162.32 (d) に吸収が認められた。また、 $^{19}\text{F-NMR}$ [471MHz] においては、-221.65 (s, 3F)、-121.18 (s, 6F)、-225.55 (s, 2F, g or j)、-209.76 (s, 2F, j or g)、-121.07 (s, 2F, k)、-116.72 (q, 6F, i)、-114.30 (d, 2F, h) に吸収が認められた。

また、ガスクロマトグラフィー質量分析の結果は、486 (M^+ , 1.4%)、400 (1.4%)、381 (2.4%)、181 (7.1%)、86 (100%) であった。

また、示差走査熱量測定 (DSC) による融点は、54.7~57.1℃であった。

以上の分光データによる構造解析の結果、下記の構造式を確認した。



〔実施例5〕

1, 3-パーフルオロアダマンタンジオール¹⁾ 62.3 g (150ミリモル) を500ミリリットルのナス型フラスコに入れ、そこへジエチルエーテル 200ミリリットル加えて溶解させ、フラスコを氷浴につけ、さらにトリエチルアミン25.1ミリリットル (180ミリモル) とアクリル酸クロライド12.2ミリリットル (150ミリモル) を加え攪拌を開始した。1時間後氷浴を外し、室温でさらに約15時間反応させた。反応液を襞折ろ紙でろ過し、反応器をジエチルエーテル50ミリリットルで2回洗い込んだ。次いで、分液漏斗で塩を除き、有機層を回収した。カラムにより分離し、溶媒を留去した結果、目的の3-ヒドロキシー1-パーフルオロアダマンチルアクリレート²⁾

〔実収率：18.6 g (39.2ミリモル)、収率：26.1%、ガスクロ純度：96.5% [area]〕と1, 3-パーフルオロアダマンチルジアクリレート〔実収率：8.6 g (16.2ミリモル)、収率：10.8%、ガスクロ純度：95.3% [area]〕を得た。

注1) 不純物として、25.4%の2-ヒドロ-1, 3-パーフルオロアダマンタンジオールを含んでいる。

注2) 3-ヒドロキシー1-パーフルオロアダマンチルアクリレート及び1, 3-パーフルオロアダマンチルジアクリレートは、それぞれ不純物として、10.7%の2-ヒドロ-3-ヒドロキシー1-パーフルオロアダマンチルアクリレート及び18.7%の2-ヒドロ-1, 3-パーフルオロアダマンチルジアクリレートを含んでいる。

ここで得られた3-ヒドロキシ-1-パーフルオロアダマンチルアクリレートについては、核磁気共鳴分光法 (NMR法、 CDCl_3) による分析の結果、 ^1H -NMR [500MHz] において、4.95 (br, 1H)、6.14 (d, $J=10.1\text{Hz}$, 1H)、6.24 (dd, $J=10.1\text{Hz}$, $J=17.2\text{Hz}$, 1H)、6.62 ($J=17.2$, 1H) に吸収が認められ、また、 ^{13}C -NMR [126MHz] において、125.88 ($\text{CH}_2=$)、135.96 ($-\text{CH}=$)、158.05 ($\text{C}=\text{O}$) に吸収が認められた。また、 ^{19}F -NMR [471MHz] においては、-219.30 (s, 2F)、-120.69 (s, 6F)、-113.61 (s, 6F) に吸収が認められた。

また、赤外分光法 (IR) による分析の結果、 1765.6cm^{-1} ($\text{C}=\text{O}$) に吸収が認められた。

さらに、示差走査熱量測定 (DSC) による融点は、 $69.7\sim 79.5^\circ\text{C}$ であった。

また、得られた1, 3-パーフルオロアダマンチルジアクリレートについては、核磁気共鳴分光法 (NMR法、 CDCl_3) による分析の結果、 ^1H -NMR [500MHz] において、6.12 (d, $J=10.9\text{Hz}$, 2H)、6.24 (dd, $J=10.9\text{Hz}$, $J=16.6\text{Hz}$, 2H)、6.62 ($J=16.6$, 2H) に吸収が認められ、また、 ^{13}C -NMR [126MHz] において、126.09 ($\text{CH}_2=$)、135.78 ($-\text{CH}=$)、161.55 ($\text{C}=\text{O}$) に吸収が認められた。また、 ^{19}F -NMR [471MHz] においては、-219.01 (t, $J=29\text{Hz}$, 2F)、-121.19 (s, 2F)、-120.49 (d, $J=249\text{Hz}$, 2F)、-119.07 (d, $J=264\text{Hz}$, 2F)、-117.19 (d, $J=249\text{Hz}$, 2F)、-113.81 (d, $J=29\text{Hz}$, 2F)、-113.49 (d, $J=264\text{Hz}$, 2F) に吸収が認められた。

また、赤外分光法 (IR) による分析の結果、 1781.8cm^{-1} ($\text{C}=\text{O}$) に吸収が認められた。

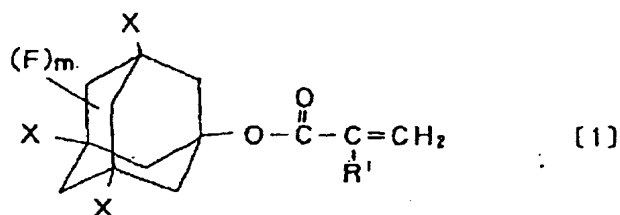
さらに、示差走査熱量測定 (DSC) による融点は、 $92.4\sim 106.7^\circ\text{C}$ であった。

産業上の利用可能性

- 本発明によれば、光学的性質や耐熱性に優れた機能性樹脂の原料や、耐熱性向上剤などの樹脂添加剤、酸性増加剤や脂溶性増加剤などの添加剤、塗料や印刷インキなどのコーティング剤、潤滑油、作動油、熱媒体、接着剤、光ファイバーの被覆剤、医薬・農薬中間体などの幅広い分野で有用性の高いパーフルオロアダマンチルアクリル酸エステル類を提供することができる。
- 5

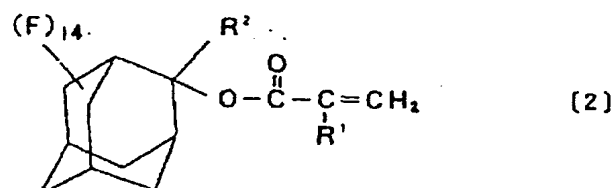
請求の範囲

1. 下記一般式〔1〕



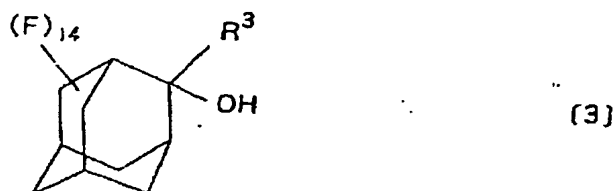
- 5 〔式〔1〕中、 R^1 は水素原子、メチル基またはトリフルオロメチル基を示し、 X はフッ素原子、ヒドロキシル基または $CH_2=C(R)COO-$ 基（ただし、 R は水素原子、メチル基またはトリフルオロメチル基を示す）を示す。また、 m は12～15の整数を示す。〕で表されるパーフルオロアダマンチルアクリル酸エステル類。

10 2. 下記一般式〔2〕



- 〔式〔2〕中、 R^1 は水素原子、メチル基またはトリフルオロメチル基を示し、 R^2 は水素原子、メチル基、エチル基または炭素数1～4のパーフルオロアルキル基を示す。〕で表されるパーフルオロアダマンチルアクリル酸エステル類。

15 3. 下記一般式〔3〕



- 〔式〔3〕中、 R^3 はメチル基、エチル基または炭素数1～4のパーフルオロアルキル基を示す。〕で表されるパーフルオロアダマンタノール類。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP02/13378

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
Int.Cl⁷ C07C69/653, 35/52

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ C07C69/653, 35/52

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

CAPLUS (STN), REGISTRY (STN)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	Adcock, James L. et al., Highly Fluorinated Adamantanols: Synthesis, Acidities, and Reactivities, Journal of Organic Chemistry, 1996, Vol.61, No.15, pages 5073 to 5076	1-3
A	Adcock, James L. et al., Synthesis and nucleophilic and photochemical reactions of F-adamantanone, Journal of Organic Chemistry, 1992, Vol.57, No.15, pages 4297 to 4300	1-3
A	JP 63-307844 A (Hakusui Kagaku Kogyo Kabushiki Kaisha), 15 December, 1988 (15.12.88), (Family: none)	1-3

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:
 "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
 "E" earlier document but published on or after the international filing date
 "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
 "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
 "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
 "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
 "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
 "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
20 February, 2003 (20.02.03)

Date of mailing of the international search report
11 March, 2003 (11.03.03)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl. 1 C07C69/653, 35/52

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl. 1 C07C69/653, 35/52

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

CAPLUS (STN), REGISTRY (STN)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	Adcock, James L. et al., Highly Fluorinated Adamantanols: Synthesis, Acidities, and Reactivities Journal of Organic Chemistry, 1996, Vol. 61 No. 15, p. 5073-5076	1 ~ 3

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

20.02.03

国際調査報告の発送日

11.03.03

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号 100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

本堂裕司

4H

9049

電話番号 03-3581-1101 内線 3443

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	Adcock, James L. et al., Synthesis and nucleophilic and photochemical reactions of F-adamantanone Journal of Organic Chemistry, 1992, Vol. 57 No. 15, p. 4297-4300	1 ~ 3
A	JP 63-307844 A (白水化学工業株式会社) 1988. 12. 15 (ファミリーなし)	1 ~ 3

THIS PAGE BLANK (USPTO)